

パラジウム錯体によるCO, CO₂の固定化反応に関する研究

著者	川口 達也
号	2330
発行年	1998
URL	http://hdl.handle.net/10097/7603

かわぐち たつや

氏 名 川 口 達 也

授 与 学 位 博士 (工学)

学 位 授 与 年 月 日 平成 11 年 3 月 25 日

学位授与の根拠法規 学位規則第 4 条第 1 項

研究科、専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻

学 位 論 文 題 目 パラジウム錯体による CO, CO₂ の固定化反応に関する研究

指 導 教 官 東北大学教授 井上 祥雄

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 井上 祥雄 東北大学教授 加藤 紀元
東北大学教授 宮野 壮太郎

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序論

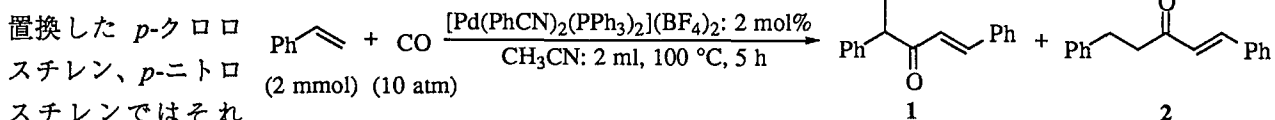
石油の枯渇が危おまれている今日、小分子を活性化して炭素資源として利用しようとする C₁ 化学の研究が盛んになってきている。一酸化炭素は不飽和結合を有するにも関わらずそれ自身は反応性に乏しく、反応させるためには一般に触媒による活性化が必要である。本研究では用いる基質によるが、パラジウム触媒によるオレフィンと一酸化炭素の反応により選択的にケトンまたはラクトンが生成することを見だし、その詳細について検討を行った。

また、二酸化炭素も有機化合物の最終酸化生成物であり、安定、かつ、反応性に乏しいために新たな炭素資源として取り扱うことはほとんどなかった。近年大気中の二酸化炭素が増加し温室効果を引き起こしており、二酸化炭素の利用法に関する研究が活発に行われるようになった。本研究では二酸化炭素を用いた異性化反応や四置換フラノン類の合成について述べる。

第 2 章 スチレンのカルボニル化反応

単座のホスフィン配位子を有するパラジウムカチオン錯体を用いた、スチレン誘導体と一酸化炭素の反応により基質 2 分子、一酸化炭素 1 分子からなる α, β -不飽和ケトンが生成することを見出した。スチレンを基質として用いると収率 58 % で、枝分かれ 1 と直鎖 2 のケトンが 25 : 75 の割合で得られた (Scheme 1)。構造は ¹H NMR により決定し、すべて *trans*-体であった。

電子吸引性基の



Scheme 1

ぞれ 56 %, 41 %

の収率で同様のモノケトンが得られた。電子供与性基の置換した *p*-メトキシスチレン、*p*-メチルスチレンではパラジウム-アルキル結合に挿入が起りやすいため、カルボニル化反応は起らず、ポリスチレン誘

導体のみがほぼ定量的に生成した。

5、7 員環のシクロオレフィンを基質として用いても同様のモノケトンがそれぞれ 31 %、40 % の収率で得られた。しかし、6、8 員環のシクロオレフィンを用いるとカルボニル化反応は進行せず、基質が回収されただけであった。これは、6、8 員環の場合パラジウム-アルキル中間体が安定なキレートを形成、もしくは β -H 脱離が構造的に起こりにくいためと考えられる。

また、スチレンを用いた場合、反応中間体であるパラジウム-アルキル種から生成したと予想されるホスホニウム塩もパラジウムを基準として 90 % 得られており (Fig. 1)、これによりパラジウム錯体が失活してしまうことがわかった。

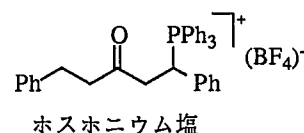
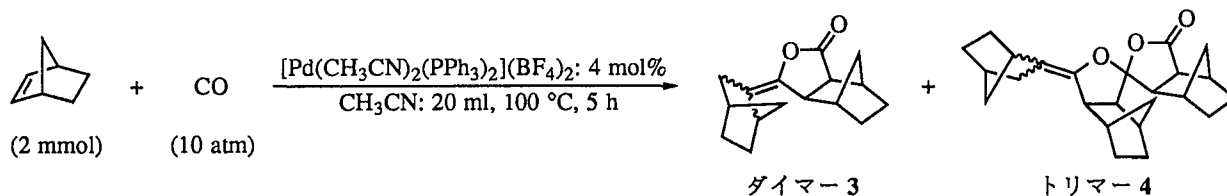


Fig. 1

一般に、オレフィンと一酸化炭素の反応では 5 員環キレートを形成する中間体が生成し、交互共重合体が生成するが、本反応では単座のホスフィン配位子を用いており、5 員環キレートを形成しにくいため、 β -H 脱離が起こりモノケトンが生成したと考えられる。

第 3 章 ビシクロオレフィンのカルボニル化反応

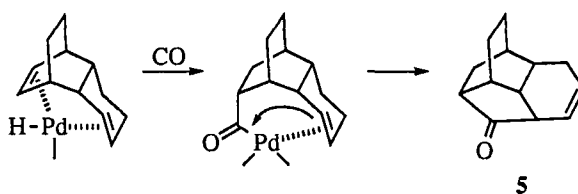
歪みのあるビシクロオレフィンを用いるとケトンではなくラクトンが生成することを見出し、種々の基質のカルボニル化反応について述べた。ノルボルネンを用いると、基質 2 分子、一酸化炭素 2 分子からなるラクトン 3 と、基質 3 分子、一酸化炭素 3 分子からなるスピロ環を有するラクトン 4 がそれぞれ 9 %、66 % の収率で生成した (Scheme 2)。



Scheme 2

歪みの少ないビシクロ[2.2.2]オクト-2-エンではダイマーのみが 69 % 生成し、歪みの大きいビシクロ[2.1.1]ヘキサ-2-エンでは 4-5 量体のコオリゴマーが生成した。基質の歪みにより生成物が異なり、歪みの大きい、すなわち反応性の高いオレフィンではラクトン化が起こるまえに次のオレフィンが挿入し、ダイマーではなく高分子量のコオリゴマーが生成したと考えられる。ジシクロペンタジエンのカルボニル化反応でもノルボルネンと同様のダイマー、トリマーが生成し、用いる配位子によりその選択性は異なった。電子供与性の配位子であるトリシクロヘキシルホスフィンを用いるとトリマーが優先的に生成し、電子吸引性のトリフェニルホスファイトを用いるとダイマーが優先的に生成した。配位子により生成物の選択性が変化したことから、さらなる触媒系の開発により他のオレフィンからも選択的にダイマーを得ることができると期待される。

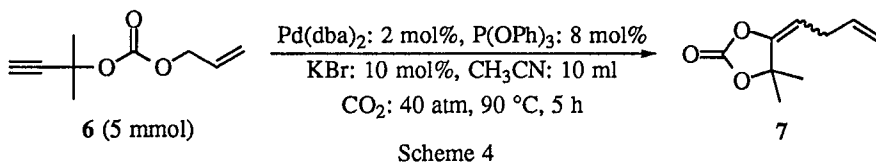
トリシクロ[6.2.2.0^{2,7}]ドデカ-3,9-ジエンを用いると、ダイマーの他に基質 1 分子、一酸化炭素 1 分子からなるケトン 5 が収率 32 % で生成した。これは用いた基質がすべて *endo*-体であるため、最初に基質であるジエンがパラジウムに 2 座配位し、一酸化炭素挿入後分子内のもう一方の二重結合が挿入して生成したと考えられる (Scheme 3)。



Scheme 3

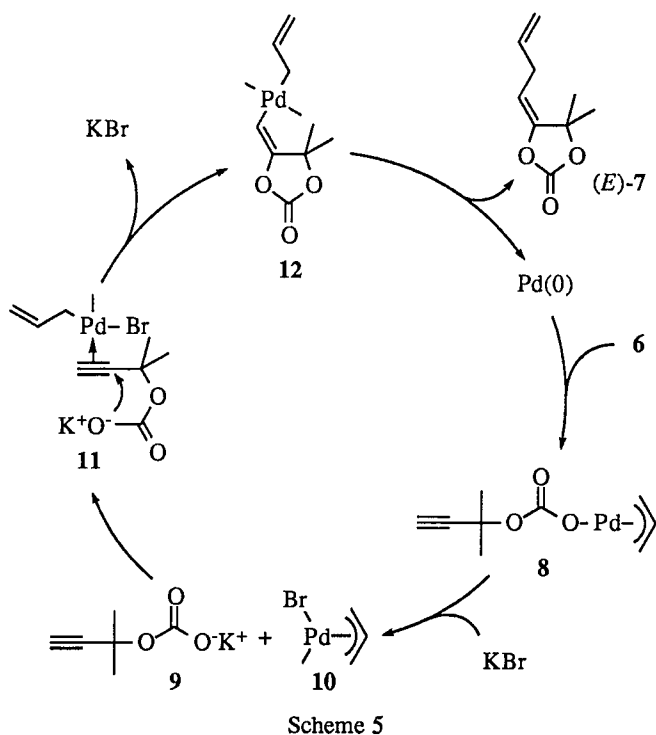
第 4 章 プロパルギルカーボネートの環化反応

脱炭酸を起こしやすいアリル炭酸プロパルギル類が環状カーボネートに異性化する反応を見出し、検討を行った。アセトニトリル溶媒中、0 価パラジウム錯体の存在下、配位子としてトリフェニルホスファイト、さらに添加物として臭化カリウムを用いることにより、二酸化炭素 40 atm、90 °C、5 h の反応条件で、アリル基を有する炭酸プロパルギルから環状カーボネート **6** が収率 79 % で生成した (Scheme 4)。



アリル末端を重水素でラベルした基質を用いて反応を行ったところ、生成物中の重水素はスクランプリングしており、アリル基の両末端の炭素の区別はなくなっていた。これより、 π -アリルパラジウム種を中間体として経過していることが明らかになった。

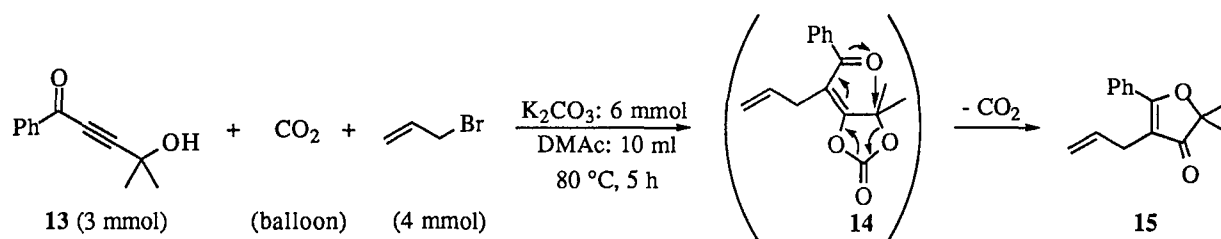
これより反応機構は Scheme 5 のような触媒サイクルになると考えられる。0 価の Pd が炭酸プロパルギルに酸化的付加をして中間体 **8** が生成する。これが臭化カリウムと反応して **9** と **10** が生成し、**10** のパラジウムが **9** のアルキン部分に配位し **11** が生成する。**11** がオキシパラデーション反応をして中間体錯体 **12** を与える。**12** からパラジウムが還元的脱離をして *E* 体の生成物を与え 0 価となり触媒サイクルが完結する。*Z* 体は **8** からパラジウムと酸素が結合したまま環化して生成したと考えられる。



反応中間体から二酸化炭素が脱離するのを防ぐため、中程度の極性溶媒、高い二酸化炭素圧、アルカリ金属塩の添加が必要であることがわかった。また、**11** において、オキシパラデーション反応が容易に進行するために、配位子として電子吸引性のトリフェニルホスファイトが必要である。本反応は、炭素-酸素結合の開裂、再結合を伴うユニークな反応である。

第 5 章 CO₂ の付加、脱離を利用した 2,2,4,5-四置換 フラン-3(2*H*)-オンの合成

3 級のアセチレンアルコール、酸クロライド、二酸化炭素から 2,2,5-三置換フラノンが生成することが報告されているが、本章ではヒドロキシアルキノン、ハロゲン化アルキルから 2,2,4,5-四置換 フラン-3(2*H*)-オンが生成することを見出し、検討を行った。二酸化炭素雰囲気中、炭酸カリウム存在下 4-ヒドロキシ-4-メチル-1-フェニルペント-2-イン-1-オン **13** とアリルプロマイドから四置換 3(2*H*)-フラノン **15** が収率 68 % で得られた (Scheme 6)。



Scheme 6

この他の種々のハロゲン化アルキルを用いた場合でも中程度の収率で四置換 3(2H)-フラノンが生成した。反応機構は Scheme 6 に示すように第 4 章で得られた環状カーボネートと類似の化合物 **14** を中間体として経由し、二酸化炭素の付加、脱離を伴う。このため触媒量の二酸化炭素で反応が進行し、二酸化炭素を増やさないという点において優れている。

また、これまで多段階を経るうえ、複雑な基質を用いていた四置換 フラン-3(2H)-オンの簡便な合成法として有望である。

第 6 章 総括

本論文では、C₁ 化合物である一酸化炭素、二酸化炭素の固定化を目的とし、一酸化炭素の新規固定化反応が見い出された。二酸化炭素を用いる反応については、これを直接取込み新規化合物を合成するに到らなかったが、二酸化炭素が脱離しないまたは、二酸化炭素の付加、脱離を経るという二酸化炭素を増やさないという点において有用な新規反応を見出した。

審査結果の要旨

石油の枯渇が危ぶまれている今日、小分子を活性化して炭素資源として利用しようとする C_1 化学の研究が盛んになされている。しかし、一酸化炭素、二酸化炭素は不飽和結合を有するにも関わらずそれ自身は反応性に乏しく、反応させるためには一般に触媒による活性化が必要である。本論文では、パラジウム錯体を用いた一酸化炭素の新規固定化反応、二酸化炭素を利用した新規反応を見出し、その詳細について検討を行ったものであり、全文 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、スチレンのカルボニル化反応が述べられている。スチレン誘導体と一酸化炭素の反応から基質 2 分子、一酸化炭素 1 分子からなるケトンが生成することが見い出されている。また、反応中間体であるパラジウム-アルキル種において、配位子のトリフェニルホスフィンが炭素を攻撃し、ホスホニウム塩が生成することも見い出されている。オレフィンと一酸化炭素の反応では、一般的に交互共重合体が生成するが、単座のホスフィン配位子を有するパラジウムカチオン錯体を用いると、 β -H 脱離またはホスホニウム塩の生成により交互共重合が起こらないことが明らかにされている。

第 3 章では、ビシクロオレフィンのカルボニル化反応が述べられている。歪みのあるビシクロオレフィンを用いると第 2 章の結果とは異なり、ケトンではなくラクトンが生成することが見い出されている。歪みの少ないビシクロオレフィンでは基質 2 分子、一酸化炭素 2 分子からなるラクトンが主生成物となり、歪みの大きい基質では、基質 3 分子、一酸化炭素 3 分子からなるスピロ環を有するラクトンや 4-5 量体のコオリゴマーが生成したことから、基質の歪みにより生成物が異なることが明らかにされている。

第 4 章では、プロパルギルカーボネートの環化反応が述べられている。脱炭酸を起こしやすいアリル炭酸プロパルギル類が、環状カーボネートへ異性化することが見い出されている。本反応は π -アリルパラジウム種を中間体として経由することが明らかにされている。反応中間体から二酸化炭素が脱離するを防ぐため、中程度の極性溶、反応がスムーズに進行するために配位子として電子吸引性のトリフェニルホスファイトが必要である。この反応は、炭素-酸素結合の開裂、再結合を伴う珍しい反応である。

第 5 章では、二酸化炭素の付加、脱離を利用した 2,2,4,5-四置換 フラン-3(2H)-オンの合成が述べられている。二酸化炭素雰囲気下、ヒドロキシアルキノン、ハロゲン化アルキル、炭酸カリウムから 2,2,4,5-四置換 フラン-3(2H)-オンが得られることが見い出されており、四置換フラノンの合成法として有望である。この反応は、4 章と類似の環状カーボネートを經由し、二酸化炭素の付加、脱離を伴う。

第 6 章は総括である。

以上本論文では、遷移金属錯体を用い、小分子を活性化することにより新規固定化反応が見い出されており、有機合成、 C_1 化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。